

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXI.

Schon eine flüchtige Berechnung lehrt, daß dieses Resultat bei weitem nicht mit einer dem angewandten Chlorid entsprechenden Zusammensetzung, d. h. mit einer Zusammensetzung von 2 Grundtheilen Gold auf 3 Grundtheile Mercaptum übereinstimmt. Berechnet man das Goldmercaptid als eine Verbindung von 2 Grundtheilen Gold = 2486,026 und 1 Grundtheil Mercaptum = 770,476, so erhält man für 100 Th. Goldmercaptid: 76,34 Gold.

Die Uebereinstimmung ist hier also so gut wie vollkommen.

Chemisch gebundenes Wasser habe ich im Goldmercaptid nicht beobachten können; und es ist fast eben so wenig hygroskopisch als das Quecksilbermercaptid.

Um auch in den übrigen Hinsichten die Zusammensetzung des Mercaptums in dieser Verbindung zu prüfen, habe ich wiederum die Menge eines jeden Elements desselben zu bestimmen gesucht; und da eine, übrigens unbedeutende Abweichung beim Schwefel und Kohlenstoff leicht eine Unsicherheit in Bezug auf den Wasserstoff mit sich führt, wenn nicht die Menge dieses letzteren so zu sagen für sich feststeht, so stellte ich darüber zwei Versuche an. Das Verfahren war hier wie beim Quecksilbermercaptid, nur liefs ich, wie natürlich, die Vorderlage von Zinnspänen fort, und bediente mich zur Zurückhaltung der schwefligen Säure, statt des braunen Bleioxyds, eines Zusatzes von etwas geglühtem kohlensaurem Natron. Der Grund hievon war die bei mehreren Gelegenheiten gemachte Beobachtung, daß das Bleioxyd überhaupt, und das lockere braune Bleioxyd insbesondere in einem solchen Grade wassergierig ist, daß man nicht bloß eine längere Zeit als sonst zur Austrocknung der Luft mittelst der Luftpumpe anwenden, und dabei

für eine sehr gute Erhitzung der Stelle, wo das Gemenge mit Bleioxyd liegt, sorgen mufs, sondern auch genöthigt ist, sehr grofse Vorsicht anzuwenden, damit jene Vorderlage wiederum nach der Verbrennung kein Wasser einsauge, was alles, wenn auch stets in gewissem Grade erforderlich, doch weniger schwierig ist beim Gebrauche von geglühtem kohlensauren Natron, wiewohl sich dabei der Uebelstand einstellt, dafs man genöthigt ist, die gleichzeitige Bestimmung des Kohlenstoffs aufzugeben. Die Stelle, wo sich das Gemenge von Oxyd und kohlensaurem Natron befand, hielt ich übrigens fern vom eigentlichen Glühen.

A. 0,791 Grm. wohl getrockneten Goldmercaptids gaben so 0,136 Grm. Wasser, was für 100 Th. Mercaptid giebt: 1,908 Wasserstoff.

B. 0,571 Grm. getrockneten Mercaptids gaben 0,10 Grm. Wasser, was für 100 Th. Mercaptid giebt: 1,9444 Wasserstoff.

Die Mittelzahl hievon ist: 1,9262.

Nach der für das Mercaptum angenommenen Zusammensetzung giebt die Berechnung für 100 Th. Goldmercaptid: 1,916101 Wasserstoff.

Die Menge des *Schwefels* bestimmte ich hier ganz auf dieselbe Weise wie beim Quecksilbermercaptid.

1,055 Grm. Mercaptid gaben 0,973 Grm. geglühten schwefelsauren Baryts, was für 100 Th. Mercaptid giebt 12,724 Schwefel. Die Berechnung giebt 12,3547.

Das hiebei angewandte Mercaptid war mit blofs gereinigtem Mercaptan bereitet, und hatte eine etwas gelbliche Farbe, vielleicht in Folge jenes, übrigens nicht bedeutenden, Ueberschusses von einer Spur von Schwefelgold im Mercaptid.

Der *Kohlentoff* wurde ganz auf die beim Quecksilbermercaptid angeführte Weise bestimmt.

0,518 Grm. völlig farblosen Goldmercaptids, bereitet mit *reinem* Mercaptum, gaben 0,1769 Grm. Kohlen-

säure; und da hierin 0,048914 Grm. Kohlenstoff vorhanden sind, so haben wir durch diesen Versuch für 100 Theile Goldmercaptid: 9,4429 Th. Kohlenstoff. Die Berechnung giebt: 9,38884.

§. 29.

Als Mittelzahl aus den Resultaten der Versuche mit dem Quecksilbermercaptid und Goldmercaptid haben wir also für 100 Th. Mercaptum:

Kohlenstoff	39,200
Wasserstoff	8,078
Schwefel	52,876
	<hr/> 100,154.

Die Formel für dasselbe ist demnach $C^4H^{10}S^2$, und seine Zahl (Atomgewicht), wie schon angeführt, dann 770,476, welches für 100 Th. Mercaptum giebt:

Kohlenstoff	39,6829
Wasserstoff	8,0986
Schwefel	52,2185

Für das *Quecksilbermercaptid*: $Hg + C^4H^{10}S^2$, dessen Zahl folglich 2036,298 ist, hat man nach:

	Berechnung.	Versuch.
Quecksilber	= 62,163	= 62,395
Mercaptum	= 37,837	= 37,605.

Für das *Goldmercaptid*: $Au^2 + C^4H^{10}S^2$, dessen Zahl also ist 3256,502, hat man nach:

	Berechnung.	Versuch.
Gold	= 76,34	= 76,337
Mercaptum	= 23,66	= 23,663

§. 30.

Als Beweis für die im §. 24 angeführte Zusammensetzung des *Platinmercaptids* kann ich nur einen Versuch auführen, zu dem ein blofs mit gereinigtem Mercaptan bereitetes Mercaptid, und noch dazu in sehr gerin-

ger Menge angewandt wurde. Das Resultat war indeß entscheidend, indem nämlich 0,139 Grm. des wohl getrockneten Mercaptids gaben: 0,086 Grm. Platin, was auf 100 Theile Mercaptid ist 61,87 Th. Platin.. Berechnet als eine Verbindung von:

1 Grundtheil Platin = 1233,26

1 Grundtheil Mercaptum = 770,476

sind in 100 Th. Platinmercaptid enthalten: 61,548 Th. Platin.

Hier ist also, wie beim Goldmercaptid, das entstandene Mercaptid dem angewandten Chlorid nicht gleich gebildet.

§. 31.

Dafs das Mercaptan, was die Grundbestandtheile betrifft, nur durch 2 Grundtheile Wasserstoff vom Mercaptum abweicht, folgt sogar schon daraus, dafs es durch trocknes Schwefelwasserstoffgas (H^2S) aus dem Quecksilbermercaptid entsteht, wobei dieses zu HgS wird; und übereinstimmend hiemit bilden sich, bei Einwirkung des Mercaptans auf Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid, nur Wasser oder Chlorwasserstoffsäure.

Ehe ich jene entscheidende Thatsache für die Beschaffenheit des Mercaptans erhalten hatte, stellte ich einen eigentlichen Versuch in Betreff der Wirkung auf den Sauerstoff an, doch vornehmlich, um zu sehen, ob dabei, wenn man das blofs durch Destillation gereinigte Mercaptan anwendete, nicht andere Stoffe aufräten; denn es schien mir damals wahrscheinlich, dafs der auf das Metalloxyd einwirkende Stoff nicht frei, sondern in eigentlich chemischer Verbindung mit einem anderen Stoff, im Aether enthalten wäre. In dieser Hinsicht leitete ich den Dampf von gereinigtem Mercaptan über zuvor sorgfältig getrocknetes Quecksilberoxyd, das in einem mit Vorlage und Gasleitungsröhre verbundenen Rohre enthalten war, bis der grösste Theil des Oxyds in Mercaptid verwandelt war; allein ich erhielt dabei, aufser Wasser, nur, und

in sehr geringer Menge, einen ätherartigen Körper von gleicher Beschaffenheit mit dem, welcher bei den Rectificationen zurückbleibt.

Ich habe außerdem, zum Ueberflufs, das Gas untersucht, welches sich bei der Wirkung zwischen Mercaptan und Kalium entwickelt. Es wurde über Bleizuckerlösung gesammelt und damit gehörig geschüttelt, bis es vom beigemengten Mercaptandampf befreit war. Nun wurde es mittelst eines elektrischen Funkens mit einem halben Maafse Sauerstoffgas verbrannt, und dabei verschwand die Luft vollständig.

Zufolge dieser und aller übrigen hieher gehörigen Verhaltungsweisen ist also das Mercaptan, was seine Elemente betrifft, $=C^4H^{12}S^2$; und falls das Metall in den Metallverbindungen, welche es giebt, wirklich ein selbstständiges Glied ist, so sind unzweifelhaft auch zwei Grundtheile Wasserstoff das eine Glied der Zusammensetzung des Mercaptans. Sein systematischer Name ist dann: *Wasserstoffmercaptid* oder *Hydromercaptum*, seine Formel $H^2 + C^4H^{10}S^2$, seine Zahl 782,9556 und seine Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	39,95049
Wasserstoff	9,56345
Schwefel	51,38606.

Betrachtungen über die Zusammensetzungsweisen der hieher gehörigen Verbindungen.

§. 32.

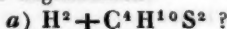
Ich habe hier über die Zusammensetzungsweise des Mercaptans die Hypothese gewählt, dafs es $H^2 + C^4H^{10}S^2$ sey, und folglich über die seiner Verbindungen, welche ich Metallmercaptide nenne, dafs sie seyen $M + C^4H^{10}S^2$, denn hienach können wir die merkwürdigeren Verhaltungsweisen des Mercaptans erklären, namentlich die gegen Kalium, gegen gewisse Oxyde und Chloride, so wie das Verhalten der Mercaptide gegen Schwefelwasserstoff,

und, wenn man will, gegen Kali und Säuren; Alles in Uebereinstimmung mit dem ganz gleichen Verhalten der Schwefelblausäure oder Blausäure, so wie der Cyanide und Sulfocyanide.

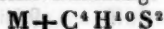
Defsungeachtet aber, und obschon unter allen Umständen die Annahme des Mercaptums eben so zulässig ist wie die des Benzoyls, gewisser wasserfreier Säuren u. s. w. als besondere Glieder in Verbindungen, wiewohl sie noch nicht für sich dargestellt wurden, so macht doch natürlicherweise dieser Umstand überall, daß die Vorstellung mehr eigentlich hypothetisch bleibt, als bei den meisten anderen Verbindungen. Es ist folglich in solchen Fällen so zu sagen mehr Spielraum für andere Hypothesen da; ja es ist sogar größerer Grund zur Prüfung anderer vorhanden.

Und was nun in Betracht hievon das Mercaptan betrifft, so scheint hier, wie die Sachen noch stehen, Veranlassung oder wenigstens der Ort zu seyn, folgende Fragen aufzuwerfen.

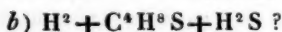
Ist es, wie angenommen:



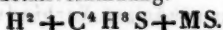
und folglich die Metallverbindung:



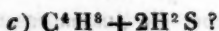
Oder ist es:



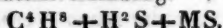
und folglich die Metallverbindung:



Oder ist es:



und folglich die Metallverbindung:



Nach der Formel *b)* wird nämlich das Mercaptan in seiner Zusammensetzungsweise analog dem Stoff, welchen ich vor einigen Jahren unter dem Namen: *geschwefelwasserstoffte Schwefelblausäure* ($H^2 + C^2 N^2 S^2$) $+ H^2 S$

beschrieben habe ¹⁾), dessen Metallverbindungen, z. B. dessen Kupferverbindung, sich deutlich als $(\text{H}^2 + \text{C}^2\text{N}^2\text{S}^2) + \text{CuS}$ erweist. Bei der Formel c) tritt das Mercaptan in eine Reihe mit dem Chlorwasserstoffäther und verwandten Verbindungen, jedoch mit dem Unterschied, daß es zwei Grundtheile von der Säure enthält, während jene indifferenten Aetherarten nur 1 Grundtheil enthalten; und dabei bekommt das Mercaptan zugleich eine Art Analogie mit der Weinschwefelsäure.

Doch giebt es sicher von mehreren Seiten her überwiegende Gründe für die erste Vorstellungsweise; namentlich scheint die Vorstellung, daß in den Mercaptiden das Metall geschwefelt sey, nicht mit der Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf dieselben übereinzustimmen; auch scheint die Feuerentwicklung, welche sich bei der Zerstörung des Platinmercaptids zeigt, anzudeuten, daß das Metall erst während derselben mit dem Schwefel in Verbindung tritt.

§. 33.

Unter allen Umständen verdient gewiß der in Betracht gezogen zu werden, daß die elementare, also thatsächliche Zusammensetzung des Mercaptans ganz der des Alkohols $\text{C}^4\text{H}^{12}\text{O}^2$ entspricht, so daß folglich der Schwefel höchst wahrscheinlich hier, wie bei so vielen Metallverbindungen, die Stelle des Sauerstoffs vertritt.

Ja wir können nun sogar eine solche Zusammenstellung wenigstens einen Schritt weiter verfolgen, da nämlich das, was das Metall vom Mercaptan aufnimmt, nämlich $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{S}^2$, was für eine Vorstellung man sich auch darüber bilden mag, auf dieselbe Weise dem Holzgeist entspricht, welcher, wenigstens nach Liebig's Analyse, ist: $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}^2$. — Endlich ist wahrscheinlich, daß eins der übrigen hieher gehörigen Producte zwei Grundtheile

1) Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs naturvidensk. og mathem. Afh. 2den D. S. 105 (Schweigg. Journ. (1824) Bd. 41 S. 202).

Wasserstoff und 1 Grundtheil Schwefel weniger enthält als das Mercaptan, und folglich die elementare Zusammensetzung: $C^4H^{10}S$ besitzt, sich also dem Aether: $C^4H^{10}O$ parallel stellt.

Allein bei solchen Analogien *hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung* scheint auch mit Grund eine Uebereinstimmung *in Betreff der Zusammensetzungsweise* vermuthet werden zu können; so dafs, wenn z. B. der Alkohol (was bis in neuerer Zeit allgemein angenommen wurde) ist: $C^4H^8 + H^2O$, auch das Mercaptan wahrscheinlich ist $C^4H^8 + 2H^2S$, und umgekehrt, wenn das Mercaptan ist: $H^2 + C^4H^{10}S^2$, möglicherweise auch der Alkohol ist: $H^2 + C^4H^{10}O^2$. — Schon die gegenwärtigen Thatsachen scheinen eine solche Vermuthung nicht in dem Grade zurückzuweisen, dafs man nicht veranlafst seyn sollte, sie durch neue Versuche zu prüfen ¹⁾.

Bemerkungen über die Art, wie weinschwefelsaure Salze und Sulfurete auf einander einwirken.

§. 34.

Wiewohl dieser Theil der Untersuchung, nach meinem Plane, eigentlich nicht zum Gegenstande der vorliegenden Abhandlung gehört, vor Allem weil ich sie noch nicht mit der Gründlichkeit vortragen kann, welche fortgesetzte Versuche mir hoffentlich erlauben werden, so glaube ich doch schon hier Einiges Dahingehörige zur näheren Beachtung aufstellen zu müssen.

Bei Anwendung von Einfach-Schwefelbarium und weinschwefelsaurem Baryt habe ich mich überzeugt, wie schon im §. 2 angedeutet worden, dafs diese einander Grundtheil für Grundtheil zersetzen; und ich habe über-

- 1) Ich habe bereits einige hieher gehörige Versuche angestellt, z. B. absoluten Alkohol theils mit Kalium, theils mit Goldoxyd behandelt, und die dabei entstehenden Körper etwas näher untersucht als bisher geschehen ist, wenigstens nach den mir bekannten Untersuchungen (z. B. den von Gay-Lussac und Thénard).

dies bei den in verschiedenen Richtungen unternommenen Versuchen auszumachen gesucht, ob dabei *etwas anderes* als schwefelsaurer Baryt und dieses ätherische Product entstehe.

Das Erste bewerkstelligte ich durch Bestimmung der Menge des schwefelsauren Baryts, welche abgewogene Quantitäten von der gebrauchten Sulfuretlösung und dem gewählten Salze gaben, und untersuchte dabei, wie viel von einer verdünnten, ihrer Stärke nach bekannten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd erforderlich war, um beim Eintröpfeln in eine gegebene Menge von Sulfuretlösung, die sich in einem zugestopften Glase befand ¹⁾, keinen farbigen Niederschlag mehr zu geben. Nun brachte ich die Lösung des Sulfurets und die des Salzes in solchem Verhältniß zusammen, daß von erstem ein bekannter Ueberschuß über 1 Grundtheil gegen 1 Grundth. von letzterem vorhanden war. Ich unternahm darauf die Destillation mit aller Vorsicht, um so weit als möglich den Zutritt der Luft abzuhalten, und, nachdem ich einige Mal kochendes Wasser hinzugesetzt hatte, zog ich die Flüssigkeit fast bis zur Trockne über, um so einer vollständigen Zersetzung des Salzes sicher seyn zu können. Nun wurde der Rückstand, durch Ausspülen mit kaltem Wasser, auf ein Filtrum gebracht, und so lange gewaschen, bis das Durchlaufende kein Sulfuret mehr verrieth. Von dieser Flüssigkeit, welche folglich alles unzersetzte Sulfuret enthalten mußte, und deren Menge ich nun maß, untersuchte ich nun wieder einen bestimmten Antheil auf die angeführte Weise durch die Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds.

Ich hatte 30 Grm. lufttrocknen reinen weinschwefelsauren Baryt und eine gesättigte Sulfuretlösung angewendet, welche 13,95 Grm. wasserfreies Einfach-Schwefelba-

1) Ich erhielt dadurch, bei wiederholten Proben, Resultate, die mit dem, welches durch Wägung des von der Lösung gelieferten Sulfats erhalten war, sehr nahe übereinstimmten.

rium enthielt, was 1,984 Grm. mehr war als 1 Grundtheil von diesem gegen 1 Grundtheil vom Salz. Zufolge mehrer wohl übereinstimmenden Ermittlungen des übriggebliebenen Sulfurets durch die Kupferlösung, betrug dieses 1,612 Grm., so dafs also verschwunden waren $\frac{0.372}{11.966}$ oder sehr nahe $\frac{1}{32}$ mehr als 1 Grundtheil Sulfuret gegen 1 Grundth. vom weinschwefelsauren Salz, welcher Ueberschufs offenbar davon herrührt, dafs der vollständige Ausschlufs der Luft während des ganzen Versuchs unerreicht ist.

Dafs ein höheres Sulfuret als das angewandte nicht entstanden war, wenigstens nicht in bedeutender Menge, zeigte theils die Farbe der Niederschläge, welche die filtrirte Flüssigkeit mit verschiedenen Metallsalzen gab, theils der Umstand, dafs jene Flüssigkeit, selbst im verdünnten Zustand, durch Salzsäure nicht bedeutend milchig wurde. Und dafs das weinschwefelsaure Salz vollständig zerstört worden war, folgte daraus, dafs der geradezu eingetrocknete Rückstand nichts Kohlignes beim Glühen hinterliess.

Eine Portion der filtrirten Flüssigkeit, welche ich zuvor durch frisch gefälltes, mit etwas Kupferoxydhydrat gemengtes, kohlenaures Kupferoxyd vom Sulfuret befreit hatte, verhielt sich bei verschiedenen damit angestellten Proben blofs als eine sehr verdünnte Lösung von unterschwefligsaurem Baryt (nicht Kupferoxyd) mit einem geringen Ueberschufs von Baryt.

Die bis zum oben angeführten Punkt auf dem Filtrum ausgelaugte Masse wurde darauf mit siedendheifsem Wasser ausgezogen, so lange dies noch die geringste Trübung mit Schwefelsäure annahm. Das dabei Aufgelöste, welches nur sehr wenig war, verhielt sich wie unterschwefligsaurer Baryt. Der Rückstand gab nun im feuchten Zustand mit concentrirter Schwefelsäure, wie mit concentrirter Salzsäure, nur einen unbedeutenden Geruch nach schwefliger Säure. Das dabei mit Salzsäure Ausgezogene, welches nur sehr wenig war, gab mit Schwefel-

säure eine Trübung, aber nicht mit Ammoniak; und die darauf zurückgebliebene und getrocknete Masse gab beim Glühen in einer Glasröhre nur eine Spur von Wasser. — Ward jener Rückstand zuvor an freier Luft geglüht, so gab er nichts an die Salzsäure ab.

Da nun jene unbedeutende Spur von unterschwefligsaurem Baryt unzweifelhaft der Einwirkung der Luft zugeschrieben werden muß, und da die Wechselwirkung zwischen dem Salz und dem Sulfuret von keiner Gasentwicklung begleitet wird (§. 2), so ist klar, daß, wofern etwas anderes als schwefelsaurer Baryt und das ätherartige Product entsteht, dieß in dem Wasser vorhanden seyn muß.

§. 35.

Schon der Umstand, daß stets etwas Mercaptan bei dieser Einwirkung gebildet wird, deutet darauf; allein ich habe noch einen anderen Grund dieß zu vermuthen.

Ehe ich noch eine deutliche Kenntniß vom Mercaptan und von dem Verfahren, es vollkommen vom Thialäther zu befreien, erlangt hatte, analysirte ich eine Portion Aether, der mit Einfach-Schwefelbarium und weinschwefelsaurem Baryt erhalten worden war. Er ward zuerst mit Wasser geschüttelt, dem etwas geschlämmte Bleiglätte zugesetzt war, darauf durch Chlorcalcium vom Wasser befreit, und nun destillirt, bis nur wenig zurückgeblieben war. Das specifische Gewicht des Destillats betrug 0,8449 bei 18° C.

Ich suchte bei der Analyse dieses Destillats die Menge des *Kohlenstoffs* und *Schwefels* durch Anwendung von 0,287 Grm. Aether, und die des *Wasserstoffs* für sich durch Anwendung von 0,697 Grm. Aether zu bestimmen.

Das Resultat war von 100 Th. Aether:

Kohlenstoff	= 22,2600
Schwefel	= 27,984
Wasserstoff	= 10,8243

welches zusammen nur 61,0683 beträgt, also für Sauerstoff übrig läßt: 39,9317. Diefs giebt

auf 4 Grundtheile Kohlenstoff:

1,91	-	Schwefel
23,83	-	Wasserstoff
5,3472	-	Sauerstoff.

Diefs Verhältniß scheint auf eine Verbindung von $C^4S^2H^{24}O^6$ hinzuweisen, und enthält folglich die Elemente von

1	Grundtheil	Mercaptan
6	-	Wasser.

Obgleich nun die unbestimmte Beschaffenheit des Stoffs (denn unzweifelhaft enthielt der Aether noch eine Spur von Mercaptan, und überdies ist das, was ich vorläufig Thialäther genannt habe, eine Verbindung von zwei ungleich verdampfenden Stoffen), und der Umstand, daß jenes Resultat sich nur auf Einen Versuch gründet, einige Ungewissheit hinterläßt, so kann ich es doch nicht in Zweifel ziehen, daß wenigstens das Verhältniß zwischen Kohlenstoff und Schwefel in jenem ätherischen Product bei weitem nicht das ist, was man erwarten mußte, wenn der Aether und das Sulfat die einzigen Producte wären; denn man sieht leicht, daß dann 1 Grundtheil Schwefel auf 4 Grundtheile Kohlenstoff (nämlich Einfach-Schwefelbarium $= Ba + S$ und weinschwefelsaurer Baryt $= Ba\ddot{S} + (\ddot{S} + C^4H^8 + \text{Wasser})$ vorhanden seyn müßten.

§. 36.

Ich habe deshalb mit der wässrigen Flüssigkeit, welche mit dem Aether übergeht, einige Versuche angestellt; doch nur mit Rücksicht auf die mögliche Gegenwart von Alkohol in derselben. Nachdem sie mittelst Bleiglätte vollständig vom Schwefelwasserstoff befreit worden war (wodurch sie zugleich den Mercaptangeruch größtentheils verloren hatte), wurde sie der Destillation unterworfen, und dabei aufgefangen, erst ungefähr $\frac{1}{10}$, dann etwa $\frac{1}{16}$ und zuletzt ungefähr $\frac{1}{4}$ des Restes (die beiden ersten Por-

tionen bei sehr schwacher Wärme, die dritte bei stärkerer Wärme übergezogen) allein weder im Geruch, im Geschmack, in der Brennbarkeit noch im spec. Gewicht gab irgend eine dieser Portionen einen Unterschied, welcher zu einer näheren Untersuchung eingeladen hätte.

Später, als ich das Mercaptan in diesem ätherischen Product gefunden hatte, fand ich auch, wie leicht begreiflich, daß jenes wäßrige Destillat im rohen Zustand dieses enthält, und da die Menge des Schwefelwasserstoffs hier nur gering ist, verschwindet deshalb der Geruch selbst bei Anwendung von nur wenig Bleiglätte.

Die wäßrige Flüssigkeit, welche bei Anwendung von geschwefelwasserstofften Schwefelbarium übergeht, ist stets reich an Schwefelwasserstoff und Mercaptan. Diese Flüssigkeit, durch Bleiglätte vom Schwefelwasserstoff befreit, giebt einen reichlichen citrongelben Niederschlag mit Bleizucker, und schneeweiße Niederschläge in großer Menge mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und salpetersaurem Silberoxyd; so daß ich mir gar Hoffnung machte, einiges Mercaptan aus dieser Flüssigkeit zu gewinnen. Allein der Silberniederschlag ist stets sehr reich an Salpetersäure, und der Quecksilberniederschlag an Chlor; auch der Goldniederschlag wird bald chlorhaltig. Bei einigen Versuchen mit diesen Niederschlägen schien es als ob sie reicher an Kohlenstoff wären als die Mercaptide; allein theils bin ich noch ungewiß, ob dies sich wirklich so verhält, theils scheint die Menge, in welcher man jene Niederschläge erhält, wenn man das wäßrige Destillat vom Aether aus Einfach-Schwefelbarium anwendet, zu gering zu seyn, als daß sie, selbst wenn die Menge des Kohlenstoffs darin wirklich größer wäre, zur Erklärung jenes Mißverhältnisses zwischen diesem Stoff und dem Schwefel dienen könnte; — dies Mißverhältniß ist mir also noch unerklärlich.

§. 37.

Was nun endlich die Bildung des Mercaptans betrifft, so sieht man leicht, daß das Verhältniß zwischen den Elementen darin ein solches ist, als es seyn müßte, wenn sich bei der Einwirkung zwischen $\text{BaS} + \text{H}^2\text{S}$ und $\text{BaS} + (\text{S} + 4\text{C}8\text{H} + \text{Wasser})$ nichts anderes als Mercaptan und schwefelsaurer Baryt bildete. Denn bei der Verwandlung von $\text{BaS} + \text{H}^2\text{S}$ zu BaS entsteht H^4S^2 , und dieses zu C^4H^8 hinzugefügt, giebt $\text{C}^4\text{H}^{12}\text{S}^2$, was gerade die Elemente von 1 Grundtheil Mercaptan sind.

Daß aber doch die Wirkung nicht ganz so ist, scheint theils daraus hervorzugehen, daß eine nicht unbedeutende Entwicklung von Schwefelwasserstoff dabei stattfindet, theils und hauptsächlich daraus, daß wenigstens ein Achtel des bei Anwendung von Hydrosulfuret entstehenden ätherischen Products kein Mercaptan ist. — Auch enthält, wie in §. 5 bemerkt, das Product, welches man bei Anwendung von BaS^2 bekommt, verschiedene Stoffe.

Es ist demnach merkwürdig, daß die Wirkung hier überall scheint weniger einfach zu seyn als man es nach der gewöhnlichen Vorstellung von einem weinschwefelsauren Salze, als einem Doppelsalze vom schwefelsauren Alkohol und einem schwefelsauren Oxyde, vermuthen sollte. Möglich indeß, daß die Wirkung *ursprünglich* nur in der Ausscheidung des einen als anwesend angenommenen Sulfats, Bildung eines neuen durch die mit dem Alkohol verbundene Säure u. s. w. besteht, daß aber darauf eine neue Umlagerung zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, vielleicht auch Sauerstoff, eintritt, bestimmt durch eine, unter den hier obwaltenden Umständen überwiegenden Neigung dieser Stoffe, stets zu einer gewissen Verbindung zusammenzutreten; — und möglicherweise ist es gerade eine Folge solcher vorwaltenden Neigung, welche bewirkt, daß das Gold das Mercaptan nicht unverändert von sich giebt. — Wahrscheinlich wird eine nähere vergleichende Untersuchung des Destillats aus dem

Goldmercaptid und des indifferenten Theils (oder vielleicht der indifferenten Theile) von dem mit Hydrosulfuret oder Sulfuret entstehenden Aether hierüber Aufschluss geben. —

Allein indem ich solchergestalt erkenne (und so stark wie nur Einer) wie viel noch bei der hier begonnenen Untersuchung übrigbleibt, so glaube ich doch, dass das, was das Mercaptan betrifft, die wichtigeren Punkte aufgeklärt hat. Und da es nun höchst wahrscheinlich ist, dass verschiedene andere Verbindungen als Sulfurete (namentlich gewisse Fluoride, gewisse eigentliche Salze, gewisse Oxyde) in ähnliche Wechselwirkung mit weinschwefelsauren Salzen treten können, und auf der andern Seite, dass verschiedene andere, den weinschwefelsauren Salzen verwandte Verbindungen (namentlich naphthalinschwefelsaure und indigschwefelsaure Salze) sich auf ähnliche Weise verhalten, so kann vielleicht das hier Angefangene den Grund zu einer Reihe nicht unwichtiger Untersuchungen gelegt haben ¹⁾.

LXVII. *Krystallisation des Kaliums.*

Als Prof. Pleischl vor Kurzem Kalium rectificirte, fand derselbe beim Abschrauben des Deckels, auf der kohligen Masse im Rectificationstiegel, ein etwa 0,5 Zoll langes Stück Kalium, welches auf einer Seite convex und auf der andern Seite concav war, entsprechend der Gestalt des Flintenlaufs, aus welchem es wahrscheinlich beim Abschrauben in den Tiegel zurückgefallen seyn mochte. Die concave Seite dieses Stücks, auf einem Uhrglase unter einer sehr dünnen Bergölschicht mit einer guten Lupe betrachtet, zeigte kleine erhabene Krystalle, an denen sich lauter rechte Winkel unterscheiden ließen. Einige

1) *Berichtigung.* Auf S. 384 muß die letzte Zeile heißen: (Queck-) silberoxyd hinzusetzte, nahm dieß nicht eine schwarze, sondern u. s. w.

konnten deutlich als Würfel erkannt werden. Die meiste Aehnlichkeit zeigte diese Krystallisation mit dem künstlich krystallisirten Wismuth und seinen herrlichen Zeichnungen à la Grecque. Dafs die Krystalle wirklich aus Kalium bestanden, davon überzeugete sich Hr. Pl. durch Abschneidung einiger und Legung derselben auf Wasser, wobei sie sogleich mit violetter Flamme verbrannten. (Baumgartner's Zeitschrift, Bd. III S. 1 — wo auch eine Abbildung des mit den kleinen Krystallen besetzten Kaliumstücks gegeben ist).

Was die Wismuthkrystallisation betrifft, so wollen wir bei dieser Gelegenheit erwähnen, dafs man sie nach Quesneville sehr schön bekommt, wenn man Wismuth (wenigstens in der Menge von 3 bis 4 Pfund) in einem Tiegel schmelzt, von Zeit zu Zeit einige Stückchen Salpeter zusetzt, gut umrührt, starke Hitze giebt (um die Zersetzung des Salpeters zu befördern), die Operation einige Stunden fortsetzt, und endlich das Metall, sobald es beim Umrühren eine prächtig grüne oder Goldfarbe zeigt, in einen zuvor erwärmten Röstscherben giefst, dessen Boden man durch eine heisse Platte erwärmt, damit der untere Theil der Masse nicht eher fest werde als die Oberfläche, weil sonst das Metall stellenweis erkalten und dadurch die Krystallisation nicht schön ausfallen würde. Sobald sich durch das Erkalten, was jedoch auch nicht zu langsam geschehen mufs, oben eine Decke gebildet hat, durchbohrt man sie mittelst einer darüber gehaltenen glühenden Kohle und läfst das Flüssige ablaufen. Zerbricht man nach einer halben Stunde die Kruste, so findet man die schönste Krystallisation, zollgröfse, stark glänzende, stahlblaue, purpurrothe oder smaragdgrüne Würfel und quadratische Säulen, die zuweilen hohl und meist treppenförmig auf einander gelagert sind (Journ. d. Pharm. Bd. XVI S. 552. — Geig. Mag. Bd. XXXIV S. 132).